一种高硼定向合金的初熔行为及其对力学性能的影响

张洪伟[1,2] 秦学智[2] 李小武[1] 周兰章[2]

1 东北大学材料科学与工程学院材料物理与化学系 沈阳 110819

2 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘 要 系统研究了高硼 DZ444 定向合金的初熔行为及其对力学性能的影响。结果表明，在铸态合金中，枝晶间包含大量 γ/γ′共晶、MC 碳化物和由硼化物、Ni_5Hf 及 η 相组成的“团聚相”。在固溶处理期间，团聚相周围受硼化物显著影响的 γ 基体首先发生初熔。硼化物不是初熔的形核点，但是对初熔的形成具有关键作用。较高的硼含量，使得合金具有较低的初熔温度，介于 1160～1170 ℃之间，明显低于正常合金。提升温度或延长保温时间，初熔现象变得更加严重。采用水淬方式，初熔倾向于凝固为典型的 γ 枝晶和大量细小的沉淀相颗粒，而采用空冷方式时，初熔依次凝固为团聚相、γ 基体和 γ/γ′共晶相，团聚相形貌与铸态时没有明显差异。完整热处理时，固溶温度由 1210 ℃提升到 1230 ℃，初熔略微增加，而当温度达 1250 ℃时，初熔尺寸和面积分数剧烈增大，对合金造成严重破坏。由于温度较低，合金的高、低温时效对初熔组织影响不是很大。随着初熔尺寸和面积分数增加，初熔区消耗了大量的固溶强化元素，同时初熔区内部易萌生大量微裂纹，从而使合金的拉伸性能稍有下降，持久性能显著降低。

关键词 定向高温合金，固溶处理，初熔，团聚相，力学性能

中图分类号 TG146.1+5 **文章编号** 0412—1961(2017)00-0000-00

Incipient Melting Behavior and Its Influences on the Mechanical Properties of a Directionally Solidified Ni-Based Superalloy with High Boron Content

ZHANG Hongwei[1,2], *QIN Xuezhi*[2], *LI Xiaowu*[1], *ZHOU Lanzhang*[2]

1 Department of Materials Physics and Chemistry, School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China

2 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Correspondent: ZHOU Lanzhang, professor, Tel: (024)23971911, E-mail: lzz@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51001101) and National High Technology Research and Development Program of China (No.2012AA03A501)

Manuscript received 2016-11-07, in revised form 2017-03-16

ABSTRACT A new directionally solidified Ni-based superalloy is developed for industrial gas turbine applications, which has high strength and excellent hot corrosion resistance at high temperatures. The high strength of the alloy is primarily derived from precipitation hardening by ordered LI_2 γ′ phase. To achieve a uniform distribution of precipitated γ′ particles for optimized mechanical properties, the suitable heat treatments are used. However, the heat treatment temperature in nickel-based superalloys is limited by the problem of incipient melting. Incipient melting microstructrue evolution during heat treatment has little reported. Therefore, the behaviors of incipient melting and its effect on mechanical properties in the new directionally solidified superalloy DZ444 with high boron have been investigated in this work. The results show that some interdendritic regions of the as-cast DZ444 sample exhibit many of γ′/γ eutectic, MC carbides and multi-phase eutectic-like constituent which are composed of boride, Ni_5Hf and η. During solution treatments, incipient melting does not occur in boride or Ni_5Hf phase with low melting point firstly, but appears in γ matrix around multi-phase eutectic-like constituent which is affected significantly by borides. Comparing to DZ444 alloy with the normal

资助项目 国家自然科学基金项目 No.51001101 和国家高技术研究发展计划项目 No.2012AA03A501

收稿日期 2016-11-07 定稿日期 2017-03-16

作者简介 张洪伟，男，1984 年生，博士生

通讯作者 周兰章，lzz@imr.ac.cn，主要从事高温合金研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00495

boron content, incipient melting occurs at the lower temperature in the range between 1160 ℃ and 1170 ℃. Incipient melting can occur significantly with the increase of the solid solution temperature or time. Incipient melting consists of a typical γ dendritic morphology and a lot of tiny precipitation particles after the WQ (water quenching) method following solution treatment. However, Incipient melting forms multi-phase eutectic-like constituent, γ matrix and γ′/γ eutectic successively during the AC (air cooling) method following solution treatment, and the morphology of multi-phase eutectic-like constituent is similar to that of as-cast alloy. Firstly, a so-called incipiently melted circle (IMC) forms around multi-phase eutectic-like constituent; with the increase of the solid solution temperature or time, IMC extends inwards which makes γ matrix and multi-phase eutectic-like constituent in this circle melt successively. Finally, a incipiently melted pool forms gradually. Incipient melting is limited to the IMC below 1200 ℃ and the area of incipient melting changes with temperature or time correspondingly. However, incipiently melted region (IMR) expands outwards continuously which makes γ matrix outside the incipiently melted circle melt when the temperature is higher than 1210 ℃. Especially, IMR swallows up plenty of γ matrix, and many matrix islands, regions unmelted, exist in IMR above 1250 ℃ which destroys the continuity of the matrix significantly. The incipient melting has a minor effect on the tensile properties, nevertheless, decreases the creep-rupture properties remarkably. The degradation of mechanical properties mainly results from the increasing of the incipient melting area fraction and size.

KEY WORDS directionally solidified superalloy, solid solution treatment, incipient melting, multi-phase eutectic-like constituent, mechanical property

定向凝固镍基高温合金需要热处理后使用，在热处理过程中，凝固期间析出的强化相溶解或大部分溶解，并重新析出均匀细小弥散分布的强化相，降低或消除合金铸态下存在的元素偏析，特别是合金凝固后期的共晶相及周围区域与基体的成分偏差引起的偏析[1,2]。共晶前沿区域聚集了低熔点相或低熔点组分。有文献报道共晶前沿发现了Cr-Mo 硼化物和 Ni-Zr 等低熔点相[3~9]。低熔点相的形成使合金在热处理过程中容易发生初熔，对合金的力学性能产生重要影响[10~13]。

Sidhu 等[10]对定向凝固高温合金 Rene80 研究表明，初熔是由合金凝固后期的 *γ/γ'*共晶周围区域的 Cr-Mo 硼化物、Ni-Ti 相和 Ni-Zr 相引起的。郑运荣等[11,12]对含 Hf 定向凝固合金 DZ22 初熔的研究表明，Ni_5Hf 相的熔化是合金初熔的主要原因。初熔体积分数超过 3%的合金无论持久或高温拉伸性能都明显下降，在拉伸或持久试样断口上都可以看到沿初熔区的 *γ/γ'*共晶边缘断裂的特征。郑运荣等[11,12]和陈荣章等[13]通过调节合金的成分和热处理制度，消除或减少了合金的低熔点相，从而有效地控制合金的初熔。Jahangiri 等[14]对铸造镍基高温合金 IN939 研究结果表明，通过调整合金热处理制度，可以有效地避免合金发生初熔，从而使合金的热加工性能得到了改善。

DZ444 合金是一种低成本抗热腐蚀定向凝固镍基高温合金，是在 K444 等轴晶合金基础上设计开发的。该合金的使用温度较 K444 提高 30 ℃左右，力学性能与国外同类型合金 MGA1400DS 相当，优于 GTD111DS 和 IN792DS 等合金，用于制造现代船舶和地面燃气轮机中工作温度不大于 930 ℃的涡轮工作叶片等高温零部件[15,16]。由于该合金包含微量 B 元素(0.01%，质量分数，下同)和少量 Hf 元素(0.5%)，在偏析较严重的情况下，理论上有形成低熔点相的倾向性，因此本工作特意向合金中添加了较高含量的 B(0.09%)，以考察合金在固溶处理期间的初熔规律、初熔与 B 或硼化物的密切联系以及对合金力学性能的影响，研究结果对铸造镍基高温合金的化学成分设计和热处理工艺选择都具有一定的指导意义。

1 实验方法

实验合金的化学成分(质量分数，%)为：C 0.07，B 0.09，Cr 15.8，Co 10.7，W 5.3，Mo 2.0，Al 3.0，Ti 4.7，Ta 0.5，Hf 0.5，Ni 余量，相当于在 DZ444 合金中加入了过量的 B。在真空感应炉中冶炼母合金，然后在定向凝固炉中制备定向凝固试棒。从试棒上切取小块试样，在不同温度(1150、1160、1170、1180、1190 和 1200 ℃)下进行不同时间(5、10 和 30 min)的固溶处理，分别采用水淬(WQ)和空冷(AC) 2 种方式冷却试样。

将试棒分为 3 组，分别在 1210、1230 和 1250 ℃ 3 个温度下固溶处理 2 h，接着空冷至室温，然后进

行两级时效(1080 ℃、4 h、AC 和 850 ℃、24 h、AC)处理。根据由低到高的固溶温度，以上 3 个完整热处理制度可对应表示为 HT1、HT2 和 HT3。热处理后，测试试棒在 900 ℃下的拉伸性能和 930 ℃、275 MPa 下的持久性能。

使用 GX51 型光学显微镜(OM)和配有能谱仪(EDS)的 JEM 6340 型场发射扫描电镜(FESEM)观察显微组织并测定成分，使用 EPMA-1610 型电子探针仪(EPMA)测定元素面分布。试样腐蚀采用电解的方法：一种电解液(A)是体积比为 1:3:5 的 HNO_3+HCl+甘油溶液，腐蚀掉的是 γ'相；另一种电解液(B)是 10% H_2CrO_4(10 g CrO_3+90 mL H_2O)水溶液，腐蚀掉的是 γ 基体。TEM 样品采取双喷减薄工艺制备，双喷液为 10% $HClO_4$+90% C_2H_5OH。初熔尺寸和面积分数用软件 Image Pro. Plus 6.0 进行统计，结果至少为 30 张图片的平均值。

2 结果与分析

2.1 合金的铸态组织

图 1 给出了高硼 DZ444 合金的典型铸态组织。在低倍 SEM 像中，铸态合金呈现典型的枝晶状组织，枝晶间区域存在着大量的 γ/γ'共晶，像珠链一样包围在枝晶周围(图 1a)。在较高倍 SEM 像中，γ/γ'共晶为葵花状，从心部向外，γ'相尺寸逐渐增大，尤其是最外围 γ'相，尺寸比心部大得多。共晶周围经常会有硼化物、Ni_5Hf、η 相或 MC 碳化物等相出现(图 1b~f)。MC 碳化物形貌为块状，有 2 种形式：一种富 Ti 和 W，呈灰色，可表示为 $MC_{(1)}$；另一种主要富 Hf，亮白色，表示为 $MC_{(2)}$。硼化物多呈骨架状，也可分为 2 类：其中一类的成分比值(W+Mo)/Cr 约为 1，亮灰色；另一类的(W+Mo)/Cr 约为 2.6，白色(图 1c 和表 1)。相对于硼化物，蜂窝状或块状 Ni_5Hf 相数量少，尺寸小，因此不易观察到(图 1d)。在高温合金中，硼化物和 Ni_5Hf 相均为低熔点相。如在 K5 或 K19H 合金中，硼化物(M_3B_2)约于 1200~1220 ℃开始熔化，而 Ni_5Hf 相的熔化温度范围约为 1135~1160 ℃[17]。图 1d 中，γ 相与硼化物、Ni_5Hf 和 η 相等在 γ/γ'共晶前沿团聚析出，本文称之为“团聚相”。而在一些文献里[3,4,18]里，把它们称为多相共晶状析出物(multi-phase eutectic-like constituent)。



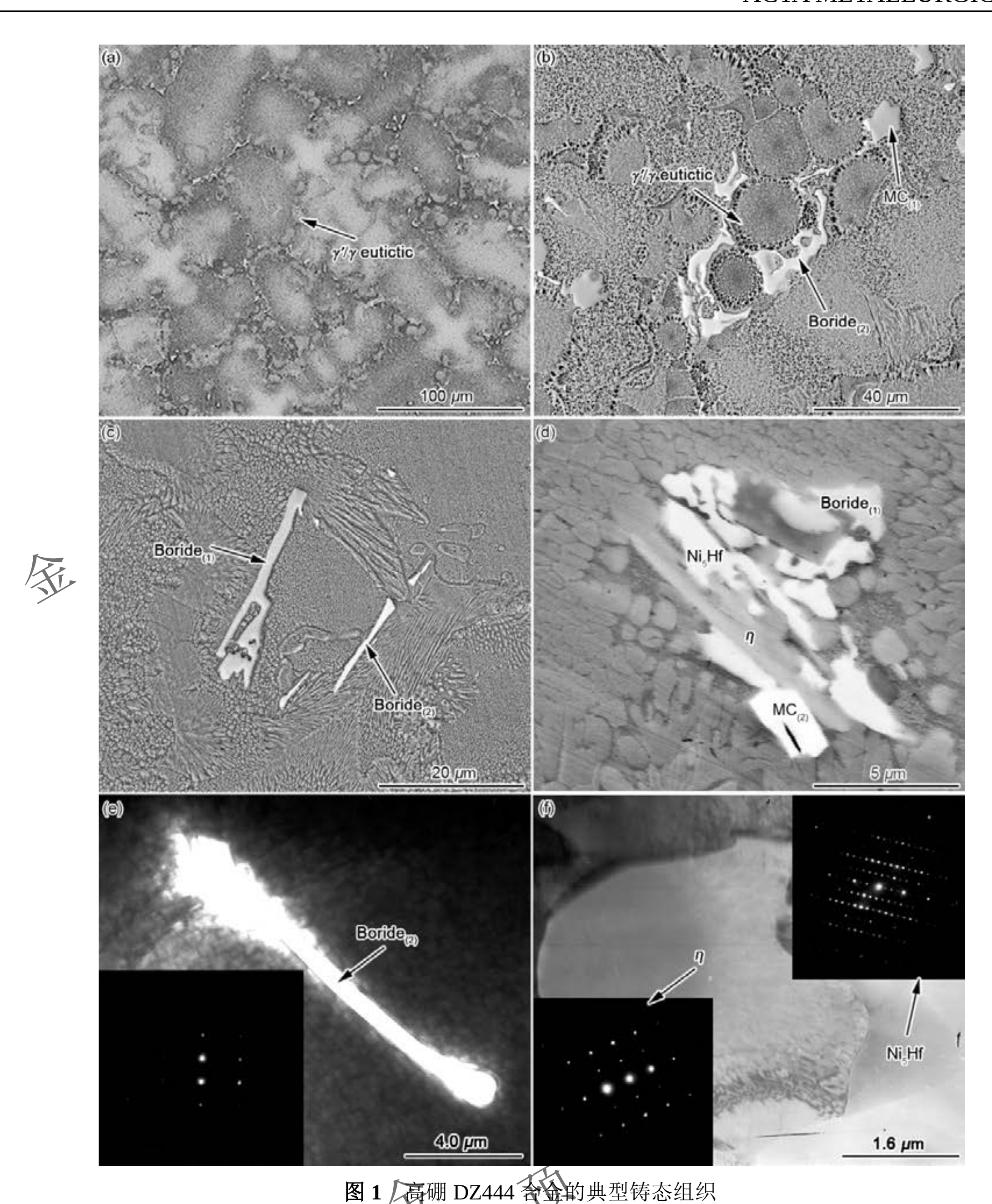


图 1 高硼 DZ444 合金的典型铸态组织

Fig.1 As-cast microstructures of DZ444 alloy with high boron (specimens of Figs.1a and b were etched by electrolyte A, specimens of Figs.1c and d were etched by electrolyte B)

(a) dendrite morphology (b) γ/γ' eutectic (c) borides

(d) multi-phase (generally including γ, η, boride and Ni_5Hf phases) eutectic-like constituent

(e) TEM image of boride (Insets show SAED of boride)

(f) TEM image of η and Ni_5Hf phases (Insets show SAED of Ni_5Hf of and η)

由于 W、Mo、Hf 和 Ta 等难熔元素的扩散系数较低，它们在合金液中的偏析较为严重[19~22]。凝固后期，γ/γ'共晶的大量析出加剧这些元素的偏析，使得它们以硼化物、Ni_5Hf 或 η 相等形式团聚析出。由于这些元素在不同部位的偏析程度不同，导致合金中 MC 碳化物和硼化物出现了不同的类型(表 1)。分布于 γ/γ'共晶周围的这些相，凝固时消耗了大量强化元素(W、Mo、Ti 和 Al 等)，同时由于它们熔点较低，热处理过程中容易发生初熔，因此对合金的力学性能很不利。图 2 为各相化学成分的 EPMA 面扫描，清晰地显示了合金元素在各相及周围基体中的分布情况。由图可见，团聚相周围的基体明显贫 Cr，而富 Ni、Al 和 Ti 等元素，这与硼化物，尤其是 $Boride_{(1)}$富 Cr 而贫 Ni、Al 和 Ti 正好相反。因此，可以推断，团聚相周围基体的元素分布特点，可能与硼化物析出时发生的元素互扩散有密切关系。

表 1　铸态合金中“团聚相”的化学成分

Table 1　Composition of various phases around γ/γ' eutectics in the as-cast alloy (mass fraction, %)

Phase	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Hf	Ta	W
$MC_{(1)}$	0.6	47.9	2.0	1.2	6.5	7.0	3.3	0.2	31.3
$MC_{(2)}$	0.6	12.4	4.2	2.9	13.4	2.5	48.4	4.4	11.1
η	3.1	8.9	4.2	7.5	63.3	0.6	8.9	1.5	1.9
$Boride_{(1)}$	0.2	2.2	42.1	3.4	10.2	15.9	0	0	26.1
$Boride_{(2)}$	0.3	2.7	23.8	2.9	11.6	18.6	1.0	0	39.2
Ni_5Hf	0.7	2.6	3.7	8.0	56.3	0.8	18.9	5.9	3.1

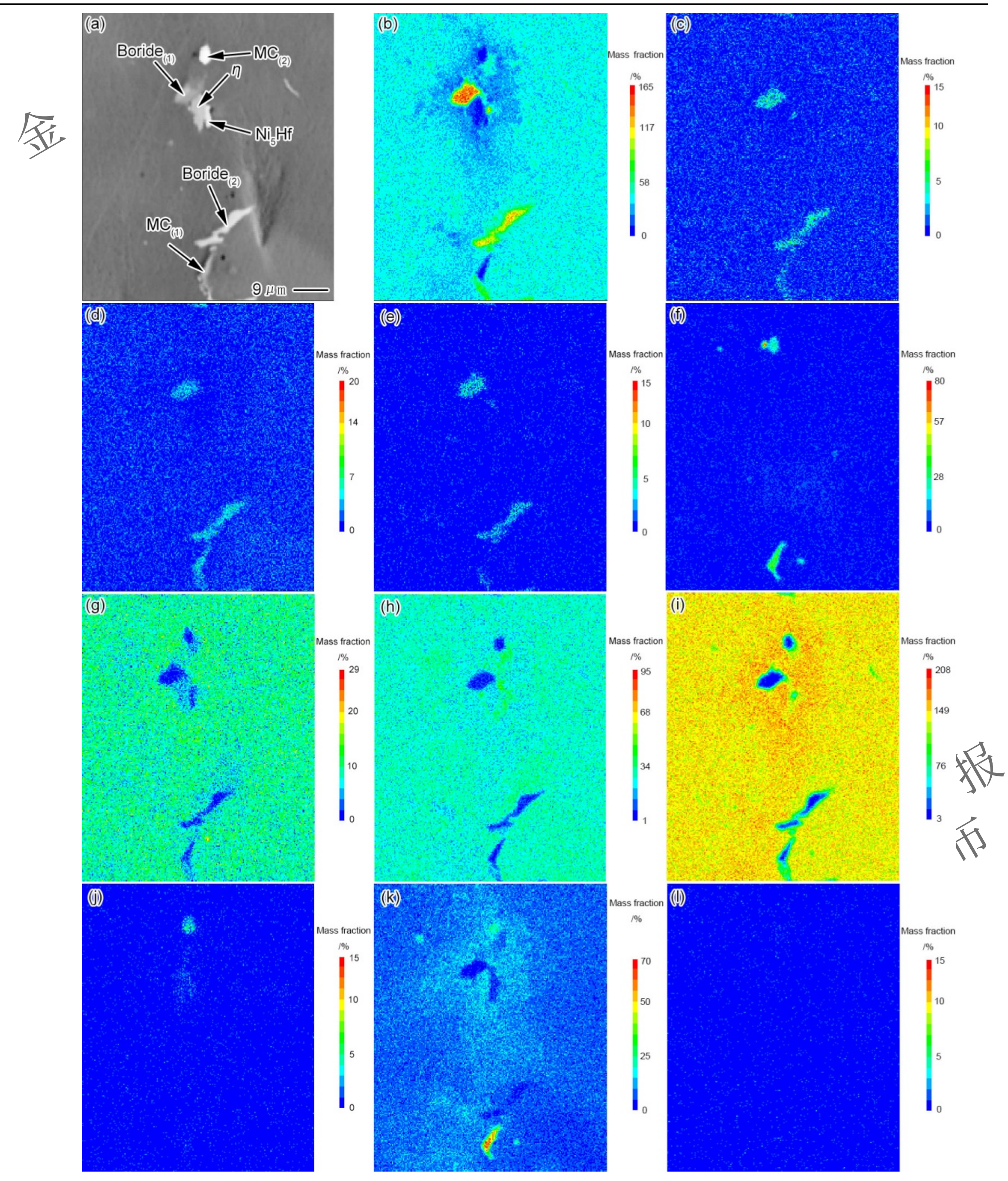


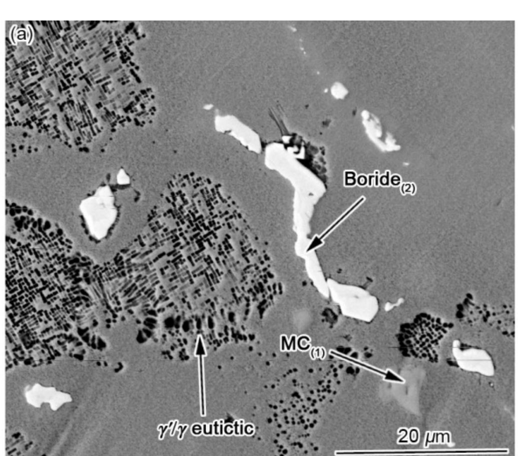
图 2　团聚相的元素面分布

Fig.2 BSE (backscattered electron) image (a) and EPMA elemental mapping results of multiphase eutectic-like constituent for Cr (b), Mo (c), W (d), B (e), C (f), Al (g), Co (h), Ni (i), Hf (j), Ti (k) and Ta (l)

2.2 固溶温度和时间对初熔的影响

铸态试样在 1150 和 1160 ℃保温不同时间(5、10 和 30 min)后，没有发生初熔现象。在 1170 ℃处理 5 min，也未发生初熔(图 3a)，但是当时间达到 10 min 时，团聚相周围出现一个几乎封闭的初熔圈(incipiently melted circle，IMC，内容物实际为细小的 γ/γ'共晶相)，将 η 相、硼化物和 Ni_5Hf 等包围在里面(图 3b)。可见，初熔并未像一些文献描述的那样发生在硼化物或 Ni_5Hf 等低熔点相处[11~13,23]，而是首先出现在受硼化物显著影响的团聚相周围的基体内。这说明初熔虽然不是由硼化物直接导致，但是与硼化物的析出有着密切联系。γ/γ'共晶圈的形成，一方面印证了团聚相周围富 Ni、Al 和 Ti 等 γ'形成元素的情况，另一方面也证实了硼化物对初熔形成的关键性贡献。在 1170 ℃延长处理时间至 30 min 时，初熔圈向团聚相方向侵蚀扩展，使得圈内基体大部分熔化。但是，由于处理温度相对较低，各团聚相本身(如 η 相、硼化物和 Ni_5Hf 相等)并没有表现出明显的熔化迹象(图 3c)。Rene80 合金在 1160 ℃ [10]，IN738 合金在 1155 ℃ [3]及 IN939 合金在 1150~1160 ℃保温一定时间后[14]，都会发生初熔现象，而且都发生在类似于本合金一样的的团聚相(Cr-Mo 硼化物、Ni-Ti 相或 Ni-Zr 相等)周围。





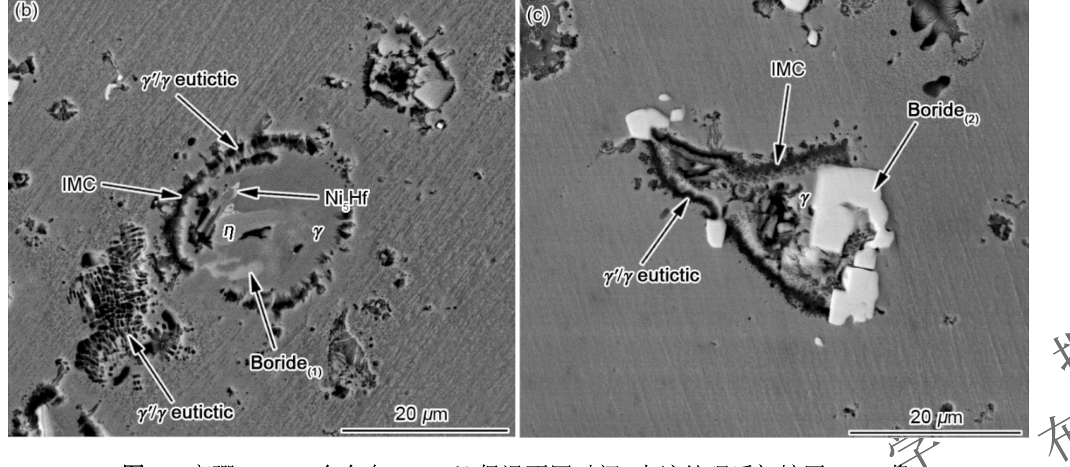




图 3 高硼 DZ444 合金在 1170 ℃保温不同时间+水淬处理后初熔区 SEM 像

Fig.3 SEM images of IMR in the DZ444 alloy with high boron solid solution treated at 1170 ℃ with different times and then cooled by WQ for 5 min (a), 10 min (b) and 30 min (c) (Specimens were etched with electrolyte A which removes the γ' precipitates in the matrix, IMR-incipiently melted region, IMC-incipiently melted circle, WQ-water quenching)

当处理温度从 1180 ℃增加到 1200 ℃，保温时间从 5 min 延长到 30 min 时，初熔圈内的基体首先熔化，接着各团聚相先后溶解或熔化，最后整个初熔圈内的原始组织都变成了金属液，即初熔池形成(图 4)。水淬的冷却方式保留了试样在高温时的状态，能很好地显示初熔区(incipiently melted region，IMR)内未熔组织与初熔组织的差异，前者虽未熔化，但里面会溶有部分团聚相溶解时释放出的大量 W、Mo 和 Hf 等元素，近似于过饱和的 γ 固溶体相，后者则为快凝组织，主要由水淬时形成的各种新沉淀相组成(图 4b 和 c)。在 1200 ℃下保温 30 min 后，初熔区内的原始组织完全熔化为金属液。水淬时，这些金属液快速凝固，形成细小的枝晶状组织[24~28]：除了星形的枝晶核心，还有几个较为粗大完整的枝晶，其一次和二次枝晶臂清晰可见，而其它区域则被一些针状或絮状沉淀物覆盖。初熔区内原始组织复杂，往往包含硼化物、Ni_5Hf、

η 相、γ/γ′共晶和 γ 基体相等，众多相在高温下熔合到一起，成分重新分配，最后在水淬时形成 γ 相枝晶和大量的细小沉淀物。由于尺寸小，且混杂在一起，这些沉淀物很难被鉴定和区分开来(图 4d)。

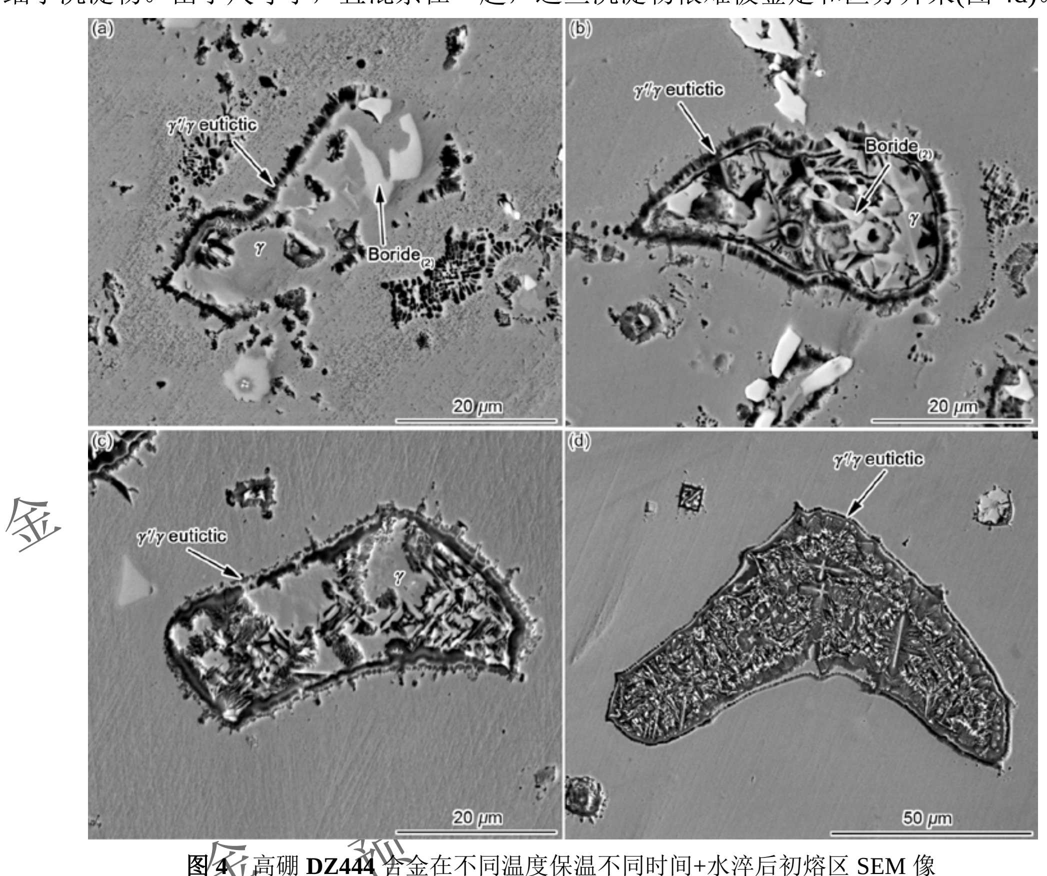


图 4 高硼 **DZ444** 合金在不同温度保温不同时间+水淬后初熔区 SEM 像

Fig.4 SEM images of IMR in the DZ444 alloy with high boron solid solution treated at different temperatures with different times and then cooled by WQ (Specimens were etched with electrolyte A)

(a) 1180 ℃, 5 min (b) 1190 ℃, 10 min (c) 1200 ℃, 10 min (d) 1200 ℃, 30 min

使用电解液 A 腐蚀试样，可以很好地显示初熔的整体形貌、尺寸和熔池中原始组织的熔化程度等信息，但是无法分辨各团聚相在初熔过程中的变化情况(图 3 和 4)。为了更清晰地观察各相，使用电解液 B 对试样进行腐蚀。这种腐蚀方法，能很好地显示各团聚相(包括 η 相、硼化物和 Ni_5Hf 相等)的尺寸、形貌和分布等信息，如图 5 所示。

合金经 1190 ℃以下温度不同时间处理后，初熔区内各团聚相都未出现明显的熔化迹象(图 5a 和 b)。而在 1200 ℃，处理时间仅为 10 min 时，大部分团聚相就已消失，它们或熔化，或溶解进了过饱和 γ 的基体中(图 5c)；时间达 30 min 时，团聚相完全消失，之后在 WQ 过程中重新形成大量细小的 η 相、硼化物和 Ni_5Hf 相等颗粒(图 5d)。由此可见，团聚相的熔化温度应在 1190 ℃和 1200 ℃之间。一些团聚相首先熔化，变成高温金属液，侵蚀未熔化的相，并使其熔化或溶解，直至团聚相全部熔化，这就是初熔池形成的典型过程。水淬冷却时，初熔池中的金属液快速凝固成一些细小的沉淀相，经鉴定，它们是硼化物、Ni_5Hf 和 η 相等，与铸态时的团聚相种类基本一致。在 DZ22 和 K19H 合金中，团聚相的熔化首先从 Ni_5Hf 低熔点相开始，接着硼化物和 γ/γ′共晶接连熔化，最后形成初熔池[11,12]。在本合金中，团聚相包含的种类更多，分布更复杂，因此它们的熔化顺序难以确定。

相对于 WQ 方式，AC 方式使合金液获得了足够长的凝固时间，因此，沉淀相有充足的时间形核和长大(图 6c 和 d)，其最终尺寸要比 WQ 时大得多(图 5c 和 d)。有趣的是，在 AC 方式下，新沉淀相的形貌和尺寸与原始团聚相(图 1d)相比几乎没有什么差异。导致这个现象的主要原因有 2 个：(1) 初熔区与周围基体相对独立，其化学成分在初熔发生前后理论上是一致的；(2) 这里的 AC 冷却方式，与试验合金制备凝固时的冷却方式(空冷)可以认为是相同的。在这 2 个条件下，初熔的凝固组织与原始组织(铸态组织)基本保持了一致。

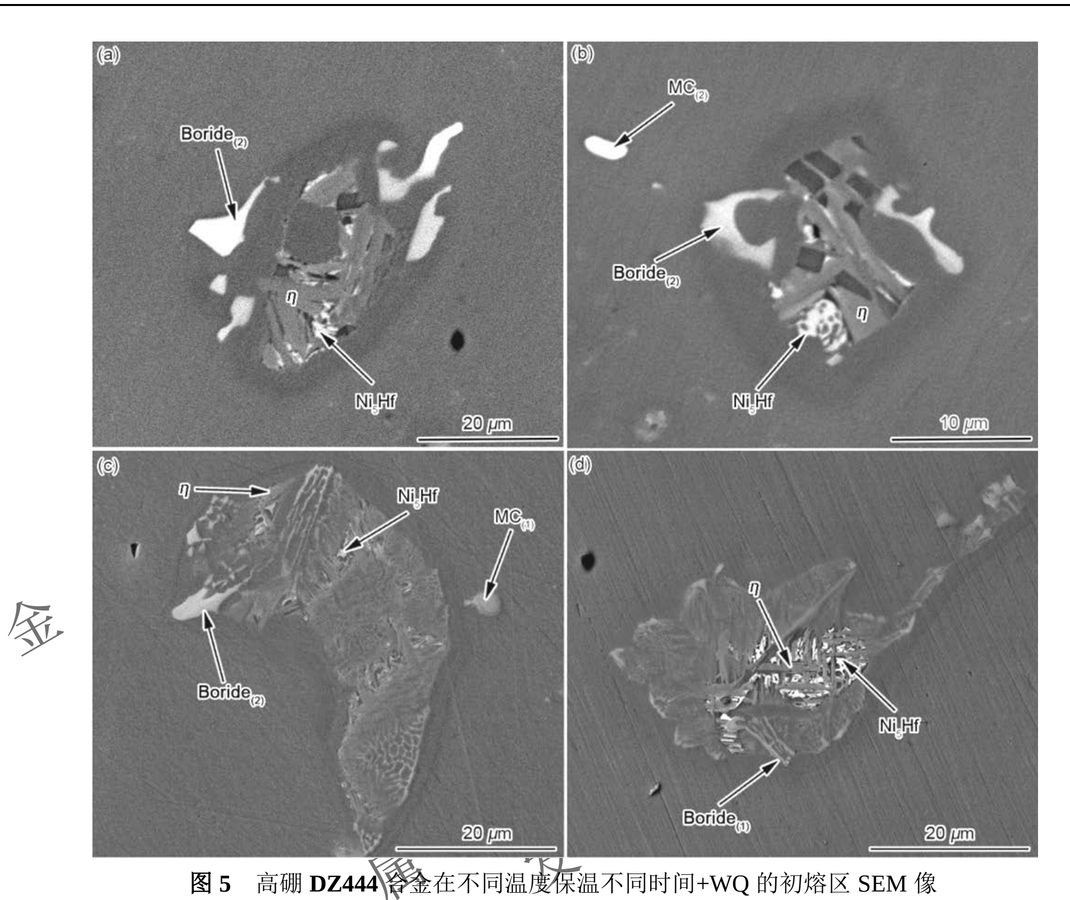


图 5 高硼 **DZ444** 合金在不同温度保温不同时间+WQ 的初熔区 SEM 像

Fig.5 SEM images of IMR in the DZ444 alloy with high boron solid solution treated at different temperatures with different times and then cooled by WQ (Specimens were etched with the electrolyte B which removes the *γ* matrix in the alloy)

(a) 1180 ℃, 5 min (b) 1190 ℃, 10 min (c) 1200 ℃, 10 min (d) 1200 ℃, 30 min

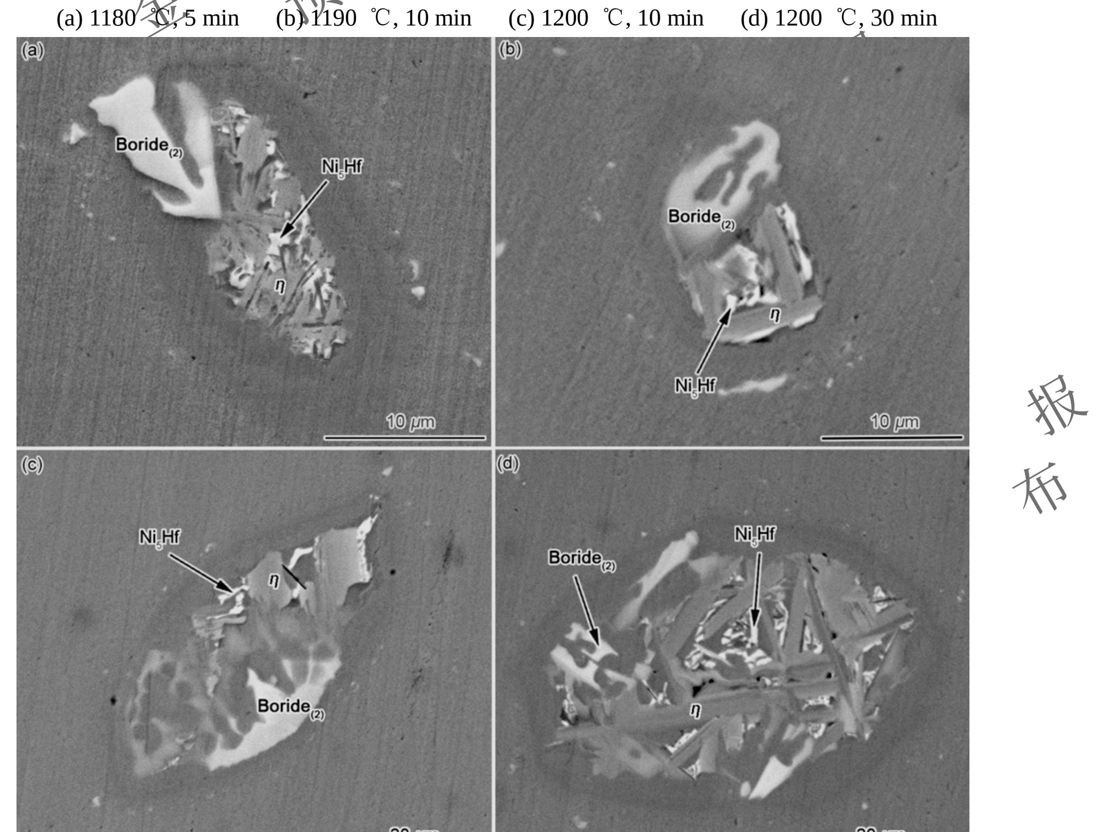


图 6 高硼 **DZ444** 合金在不同温度保温不同时间+AC 的初熔区 SEM 像

Fig.6 SEM images of IMR in the DZ444 alloy with high boron solid solution treated at different temperatures with different times and then cooled by AC (Specimens were etched with electrolyte B)

(a) 1180 ℃, 5 min (b) 1190 ℃, 10 min (c) 1200 ℃, 10 min (d) 1200 ℃, 30 min

2.3 初熔组织在热处理期间的演变及其对力学性能的影响

DZ444 合金(B 含量为 0.01%)的标准热处理工艺为 1210 ℃/2 h/AC+1080 ℃/4 h/AC+850 ℃/24 h/AC。在本实验中，对 B 含量为 0.09%的 DZ444 合金进行相似的热处理，但是固溶温度选取 1210，1230 和 1250 ℃ 3 个温度，以研究初熔在热处理期间的变化及其对力学性能的影响。

图 7 为高硼 DZ444 合金经不同温度固溶处理后的微观组织，使用的腐蚀液为电解液 B。这种腐蚀方法主要显示初熔区内的团聚相，因此图中所标示的初熔并不是其全貌，而是其区域内团聚相所占的面积。由低倍组织(图 7a，c 和 e)可见，随着固溶温度的升高，团聚相的分布和形貌特点变化不大，但是尺寸明显增大。团聚相是初熔最重要的组成部分，它的尺寸增大，暗示了初熔尺寸的增加，即初熔边界向周围基体的侵蚀和扩展。高倍组织(图 7b，d 和 f)显示，初熔区内团聚相主要为硼化物、Ni_5Hf 和 η 相等，与图 6 中的团聚相基本相同。在图 7b 中，团聚相周围存在一个初熔圈，将团聚相包围在中间，这个析出物圈可能是初熔的真正边界，边界与团聚相之间的区域为 γ 基体相[12]。

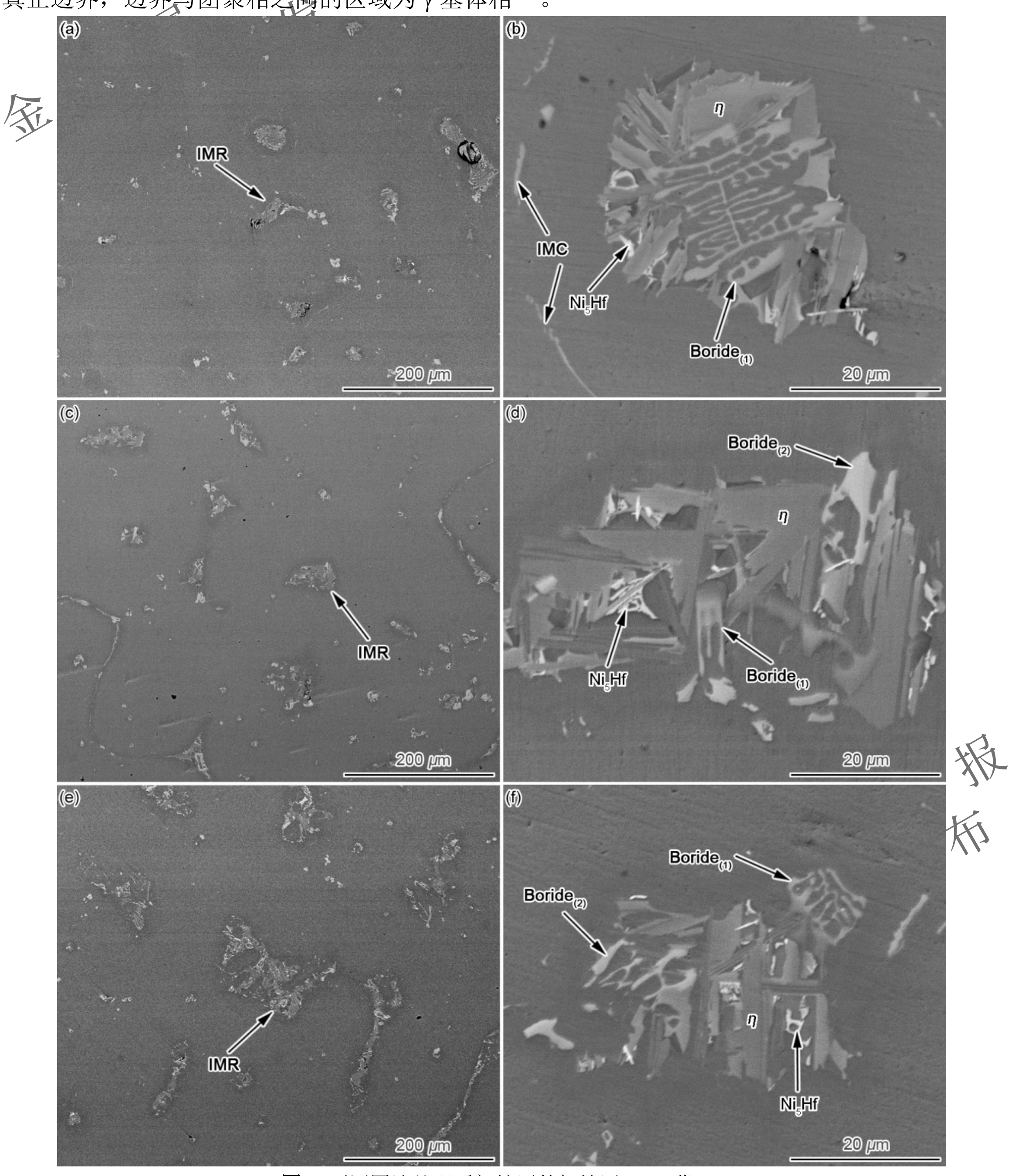
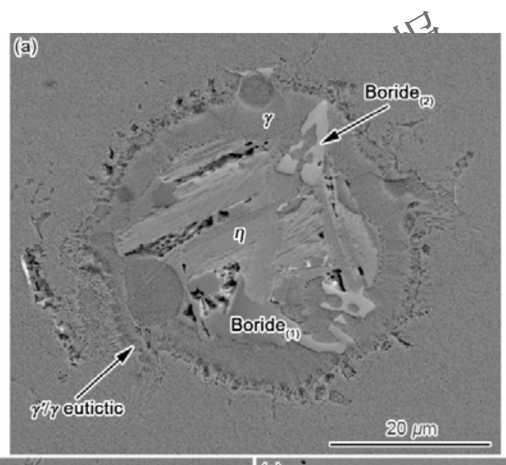


图 7 不同固溶处理后初熔区的初熔区 SEM 像

Fig.7 Low (a, c, e) and high (b, d, f) magnification SEM images of IMR in the specimens solution treated at 1210 ℃ (a, b), 1230 ℃ (c, d) and 1250 ℃ (e, f) for 2 h and then followed by AC (Specimens were etched with electrolyte B)

使用电解液 A 腐蚀试样，可以清晰地观察初熔的整体形貌(图 8)。由图 8a 和 b 可以看出，初熔区从内到外依次可以细分为 3 个区域，即团聚相、γ 基体和 γ/γ′共晶，这也可能是初熔的凝固顺序。形成机理是：随着熔池的逐渐冷却，团聚相首先从过饱和金属液中析出、长大，接着 γ 基体大量生成，并向周围液体释放一定量的 γ′相形成元素，再加上剩余合金液中本来就富含 Ni, Al 和 Ti 等元素(图 2)，因此很容易满足共晶形成条件，并导致 γ/γ′共晶最后形成。可见，初熔的边界实际上是 γ/γ′共晶与合金基体的界面。随着温度的提高，边界上的 γ′相不断粗化、连接，逐渐形成一条连续的链，使得边界明显粗化；同时，从边界形貌推断，其多处向合金基体侵蚀突入，暗示初熔区正在向外扩展，尺寸增大(图 8a 和 b)。当温度达 1250 ℃时，初熔尺寸剧烈增大，也不再由团聚相、γ 基体和边界 3 个典型区域构成，而是在熔化区域内出现了多个“基体岛”。初熔在向基体侵蚀生长时，基体的局部区域熔点较高，不发生熔化，因而被已熔化的液体包围，最后形成所谓的基体岛。其实，在 1230 ℃时就有基体岛出现，但是数量少，尺寸小，不容易观察到。

统计表明，当温度从 1210 ℃变为 1230 ℃时，初熔区变化不是很大，但是当温度升为 1250 ℃时，其尺寸和面积分数都显著增大(表 2)。原因可能是，在前两个温度下，初熔主要发生在初熔圈内部，而在 1250 ℃下，初熔圈(或边界)向外推移，使得初熔区大大扩展。可见，当温度高于 1250 ℃时，初熔对合金微观组织连续性的破坏是严重的。



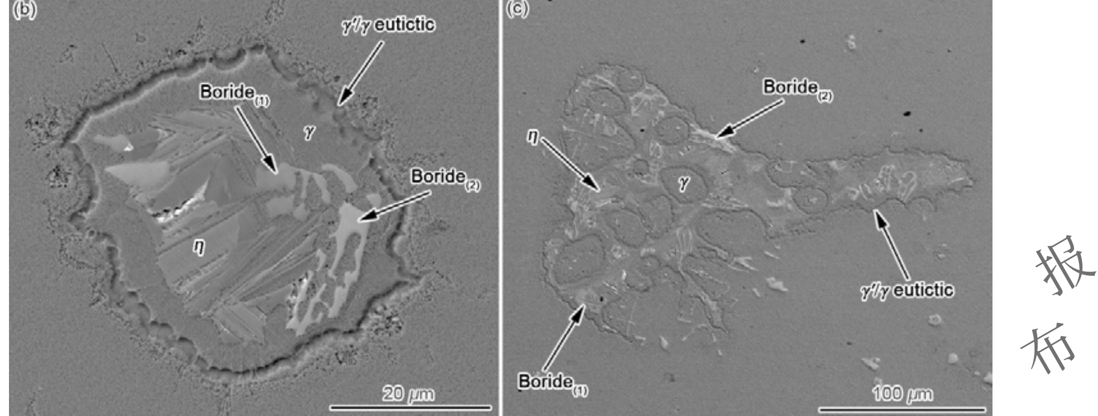


图 8 不同固溶处理后初熔区的 SEM 像

Fig.8 SEM images of IMR in the specimens solution treated at 1210 ℃ (a), 1230 ℃ (b) and 1250 ℃ (c) for 2 h and then followed by AC (Specimens were etched with electrolyte A)

表 2 热处理时固溶温度的变化对初熔的影响

Table 2 Volume fraction and size changes of IMR with different heat treatments

Solution temperature / ℃	Area fraction / %	Size / μm
1210	5.3	49.8
1230	7.1	52.0
1250	18.6	88.5

研究结果表明，在高温时效(1080 ℃、4 h、AC)期间，初熔区的尺寸、形貌和分布等不发生明显变化。但是，团聚相中蜂窝状的 Ni_5Hf 相消失了，取而代之的是富 Hf 的颗粒状 $MC_{(2)}$碳化物(图 9)。根据文献[29]推断，Ni_5Hf 相应该是发生了分解反应，反应式为 $Ni_5Hf + \gamma (C) \rightarrow MC_{(2)} + \gamma$，即 Ni_5Hf 相与 γ 基体中的 C 反应形成 $MC_{(2)}$碳化物和包覆在其周围的 γ 层。与高温时效相比，由于处理温度进一步下降，初熔在低温时效(850 ℃/24 h/AC)过程中的变化更加不明显，可以忽略不计。因此，可以认为，经高、低温时效处理后，初熔区的数量、尺寸和形貌等基本与固溶后保持一致。换句话说，初熔产生于固溶期间，主要受固溶温度和时间等参数的影响，而与之后的高、低温时效关系不大。

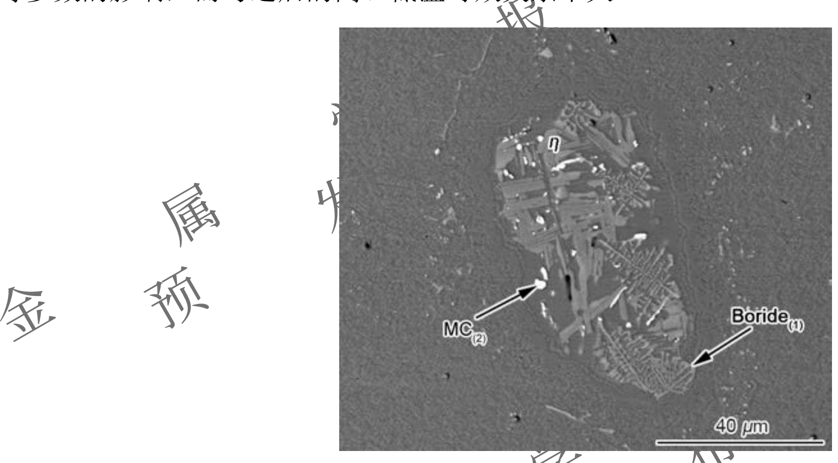


图 9 固溶和高温时效后的初熔组织

Fig.9 Morphologies of IMR after solution treatment at 1210 ℃/2 h/AC and then high temperature aging at 1080 ℃/4 h/AC (Specimens were etched with the electrolyte B)

经完整热处理(HT1、HT2 和 HT3)后，测试了合金在 900 ℃下的拉伸性和在 930 ℃/275MPa 条件下的持久性能，结果列于表 3。可以看出，随着固溶温度的提高，合金的拉伸性能(包括强度和塑性)略微下降，而持久性能则显著降低，尤其是经 HT3 处理后，持久性能下降到只有 HT2 的一半。导致上述结果的主要原因有两方面：一方面，随着固溶温度的提高，初熔区的尺寸和面积分数增大(表 2)，初熔区消耗了大量的 W、Mo 等固溶强化元素，从而使固溶强化效果减弱，合金的力学性能降低。另一方面，在力学性能测试过程中，初熔区内部存在着很多相界面，裂纹很容易萌生于初熔区内部各相与基体界面上，从而使合金力学性能降低。从图 10 可以看出，裂纹主要萌生于初熔区内部。由于初熔区内部骨架状、条状的硼化物与基体的界面结合力较低，在高温拉伸和持久实验中，温度和外力可以直接导致硼化物/基体界面裂纹的形成，甚至硼化物本身会开裂形成裂纹源。初熔区内部富 Hf 的 MC 型碳化物及 η 相均为脆性相，几乎没有塑形变形承受能力，也容易从碳化物及 η 相与基体交界处产生裂纹。而且裂纹沿着初熔区快速扩展，加速合金的断裂过程，从而导致合金的力学性能降低。对比表 2 和 3 发现，初熔是影响力学性能的最重要因素：初熔区数量和尺寸增加时，持久寿命几乎是直线下降。

表 3 不同热处理下高硼 DZ444 合金样品在 900 ℃下的拉伸性能及 930 ℃、275 MPa 下的持久性能

Table 3 Tensile properties at 900 ℃ and stress-rupture properties at 930 ℃, 275 MPa of DZ444 alloy with high B content under different heat treatments

Heat treatment	Tensile property			Stress-rupture properties		
	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ / %	φ / %	t / h	δ / %
HT1	707	457	29.8	40.3	55	30.6
HT2	690	460	27.3	35.0	44	27.8
HT3	665	447	24.5	32.3	22	13.5

Note: σ_b—tensile strength, $\sigma_{0.2}$—yield strength, δ—elongation, φ—area reduction, t—stress-rupture life

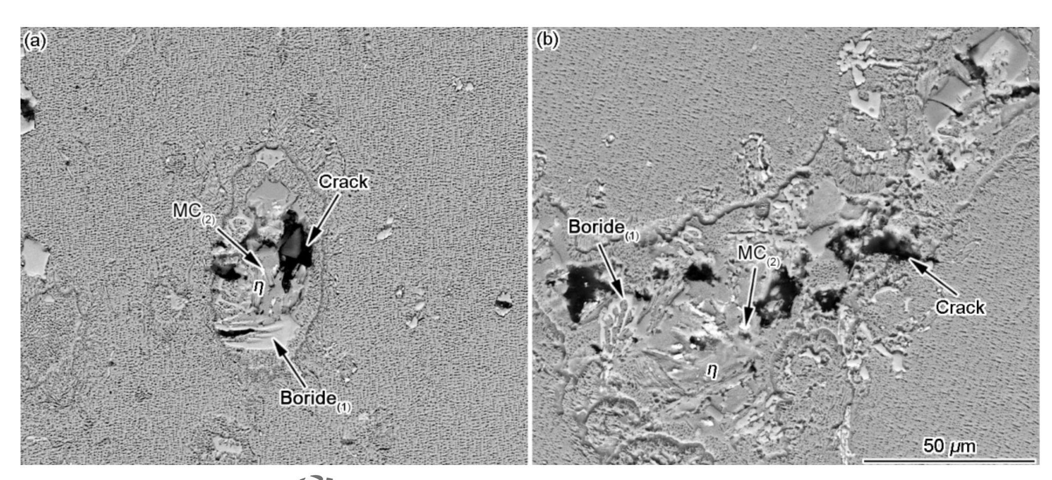


图 **10** 性能测试过程中裂纹在初熔区域形成

Fig.10 SEM images of cracks mainly initiated in IMR of tensile ruptured specimens at 900 ℃ (HT1) (a) and after stress-rupture test (HT3) (b) (Specimens were etched with electrolyte A)

3 结论

(1) 在高硼 DZ444 合金铸态组织中，枝晶间区域分布着大量的γ/γ′共晶、MC 碳化物和由γ相、硼化物、Ni_5Hf 及η相组成的“团聚相”。固溶处理时，初熔首先发生在团聚相周围受硼化物显著影响的γ基体内。硼化物不是初熔的形核点，但是对初熔的形成具有关键作用。

(2) 较高的硼含量，使得合金具有较低的初熔温度(约在 1160～1170 ℃之间)。提升温度或延长保温时间，初熔更加严重。采用水淬冷却方式，初熔凝固为典型的γ枝晶和大量细小的沉淀相颗粒，而采用空冷方式时，初熔从内到外依次凝固为团聚相、γ基体和γ/γ′共晶，团聚相形貌与铸态时没有明显差异。

(3) 完整热处理时，固溶温度由 1210 ℃提高到 1230 ℃，初熔略微增加，而当温度达 1250 ℃时，初熔吞噬大量周围基体，初熔区尺寸和面积分数剧烈增大，对合金的微观组织连续性造成严重破坏。由于温度较低，合金的高、低温时效对初熔组织的影响不是很大。

(4) 随着初熔区尺寸和面积分数的增加，初熔区消耗了大量的固溶强化元素，使合金的固溶强化效果降低，同时初熔区内部易萌生大量微裂纹，从而使合金的拉伸性能稍有下降，持久性能则显著降低。

参考文献

[1] Zhang J, Zhang A B, Tan Y N. Effect of Re on microstructure and properties of directionally solidified superlloy. J. Aeronaut. Mater., 2010, 30: 24
(张 俊, 张爱斌, 谭永宁. Re 对定向凝固 Ni 基高温合金组织及性能的影响. 航空材料学报, 2010, 30: 24)
[2] Zhou P J, He X M. Influences of minor alloying elementson the eutectic volume of Ni-Base superalloy. Foundry., 2012, 61: 868
(周鹏杰, 何向明. 微量元素对镍基高温合金共晶数量的影响. 铸造, 2012, 61: 868)
[3] Ojo O A, Richards N L, Chaturvedi M C. On incipient melting during high temperature heat treatment of cast Inconel 738 superalloy. J. Mater. Sci., 2004, 39: 7401
[4] Seo S M, Kim I S, Lee J H, et al. Eta phase and Boride formation in directionally solidified Ni-Base superalloy IN792+Hf. Metall. Mater. Trans. A., 2007, 4: 883
[5] Shulga A V. Boron and carbon behavior in the cast Ni-based superalloy EP962. J. Alloys. Compd., 2007, 436: 155
[6] Wu B P, Li L H, Wu J T, et al. Effect of boron addition on the microstructure and stress-rupture properties of directionally solidified superalloys. Int. J. Miner. Metall. Mater., 2014, 21: 1120
[7] Zhen B L, Zhang S J. The phase composition and the rules of the phase precipitation in Hf-bearing nickel base superalloy. Cent.Iron. Steel. Res. Inst. Tech.Bull., 1981, 1: 65

(甄宝林, 张紹津. 加铪镍基合金相的组成和析出规律. 钢铁研究总院学报, 1981, 1: 65)
[8] Baldan A. Electron microprobe investigation of lower melting regions in the as-cast structure of DS200+Hf single crystal. J. Mater. Sci., 1990, 25: 4341
[9] Ojo O A, Zhang H R. Analytical election microscopy study of Boron-Rich grain boundary microconstituent in directionally solidified Rene 80 superalloy. Metall. Mater. Trans. A., 2008, 39: 2799
[10] Sidhu R K, Ojo O A, Chaturvedi M C. Sub-solidus melting of directionally solidified Rene 80 superalloy during solution heat treatment. J. Mater. Sci., 2008, 43: 3612
[11] Zheng Y R. Incipient melting and its control in a directionally solidified Nickel-Base superalloy DZ22. Acta. Aeronaut. Astronaut. Sin., 1986, 7: 482
(郑运荣. DZ22 定向高温合金的初熔及其控制. 航空学报, 1986, 7: 482)
[12] Zheng Y R, Cai Y L, Wang L B. Factors influenced incipient melting in Hf-bearing DS Ni-Base superalloys. Acta. Metall. Sin., 1983, 19: 190
(郑运荣, 蔡玉林, 王罗宝. 影响含 Hf 定向凝固高温合金初熔的某些因素. 金属学报, 1983, 19: 190)
[13] Chen R Z, Wang L B, Wang Y P. Influence of solution temperature on microstructure and properties of directionally solidified superalloy DZ22. Acta. Aeronaut. Astronaut. Sin., 1988, 9: 368
(陈荣章, 王罗宝, 王玉屏. 固溶温度对定向凝固高温合金 DZ22 组织和性能的影响. 航空学报, 1988; 9A: 368)
[14] Jahangiri M R, Boutorabi S M A, Arabi H. Study on incipient melting in cast Ni base IN939 superalloy during solution annealing and its effect on hot workability. Mater. Sci. Technol., 2012, 28: 1402
[15] Guo T J. Materials Science and Engineering for Superalloys [M]. Beijing: Science Press, 2008: 3
(郭建亭. 高温合金材料学. 北京：科学出版社, 2008: 3)
[16] Versnyder F L, Shank M E. The development of calumnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification. Mater. Sci. Eng. A., 1970, 6(4): 213
[17] Zheng Y R, Zhang D T. Color metallographic investigation of superalloys and steels [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999: 141
(郑运荣, 张德堂. 高温合金与钢的彩色金相研究. 国防工业出版社, 北京, 1999: 141)
[18] Zhao Y S, Zhang J, Luo Y S, et al. Effect of Hf and B on high temperature low stress creep behavior of a second generation Ni-based single crystal superalloy DD11. Mater. Sci. Eng., 2016, 672: 143
[19] Caldwell E C, Fela F J, Fuchs G E. The segregation of elements in high-refractory-content single-crystal nickel-based superalloys. Superalloys, Warrendale: TMS, 2004, 56: 44
[20] John P C, Paul W K, John K T. The effects of replacing the refractory elements W, Nb, and Ta with Mo in Nickel-base superalloys on microstuctural, microchemistry, and mechanical properties. Metall. Trans. A., 1986, 17: 651
[21] Huang Y Y, Mao Z G, Noebe R D, et al. The effects of refractory elements on Ni-excesses and Ni-depletions at γ(f.c.c.)/γ'(LI$_2$) interfaces in model Ni-based superalloys: atom-probe tomographic experiments and first-principles calculations. Acta. Mater., 2016, 121: 288
[22] Zhang Z L, Ma J B, Dai Y B, et al. Effects of refractory elements on the structure and dynamics of molten Ni: an *ab initio* molecular dynamics study. Comp. Mater. Sci., 2013, 77: 254
[23] Ma Y Q, Yu X F, Sun W R. Study on the initial melting characteristics of $\gamma+\gamma'$ eutectic in K417G alloy and influencing factors. Foundry., 2014, 63: 185
(马亚芹, 于兴福, 孙文儒. K417G 合金 $\gamma+\gamma'$共晶初熔特性及影响因素研究. 铸造, 2014, 63: 185)
[24] Liang Y J, Li J, Li A, et al. Solidification path of single-crystal nickel-base superalloys with minor carbon additions under laser rapid directional solidification conditions. Scripta. Mater., 2017, 127: 58
[25] Wang H F, Su H J, Zhang J, et al. Effect of melt thermal history on solidification behavior and microstructural characteristics of a third-generation Ni-based single crystal superalloy. J. Alloys. Compd., 2016, 688: 430

[26] Shi Z X, Dong J X, Zhang M C, et al. Solidification characteristics and segregation behavior of Ni-based superalloy K418 for auto turbocharger turbine. J. Alloys. Compd., 2013, 571: 168

[27] Zhang Y J, Huang Y J, Yang L, et al. Evolution of microstructures at a range of solidification cooling rate in a Ni-based superalloy. J. Alloys. Compd., 2013, 570: 70

[28] Wang F, Ma D, Zhang J, et al. Effect of solidification parameters on the microstructures of superalloy CMSX-6 formed during downward directional solidification process. J. Cryst. Growth., 2014, 389: 47

[29] Zheng Y R, Cai Y L. Phase transformations in hafnium-bearing cast Nickel-base suoeralloys. Superalloys, Warrendale: TMS, 1980, 465

